

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

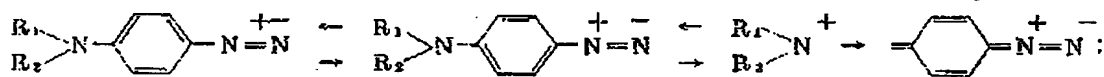
- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

多環式光感受性ジアゾニウム塩をふくんでいる  
ジアゾ型材料

特 願 昭 40-12727  
出 願 日 昭 40. 3. 6  
優先権主張 1964. 3. 6 (アメリカ国)  
350071  
発 明 者 セオドア・パナシツク  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ベ  
ストル・レフドウッド・レーン6  
00  
同 ロバート・ジュームス・コックス  
アメリカ合衆国カルフォルニア州  
ロス・カトス・ニューエル・アベ  
ニュー175  
出 願 人 ジエネラル・アクリン・アンド・  
フィルム・コーポレーション  
アメリカ合衆国ニューヨーク州ニ  
ューヨーク市ファイフティーフア  
スト・ストリート・ウエスト1  
40



この共鳴は正常な分子の振動数を減少させる効果をもっており、そのため工業的に実行可能な装置で発生しかつ操作するのにより実用的な長波長の光を吸収する原因となる。つぎにこの吸収されたエネルギーが窒素を分離してジアゾ基を破壊する作用をおこし、カップリングによりアゾ染料を生成する能力を失わしめるのである。

しかしながら、これらのp-アミノベンゼンジアゾニウム塩の最高光吸収の範囲は大部分が35\*



不幸なことにかかる簡単なビフェニル組織では有用な製品を得るのに失敗している。

発明人はメチレン(—CH<sub>2</sub>—)基を橋かけ員として使用することにより、適切なpHの条件で、スペクトルの可視部に最高の吸収を示す多環式ジアゾニウム塩が生成されることを確めた。実際

\*代 表 者 クリス・カール・シニルツ  
代 理 人 弁理士 浅村成久 外3名

#### 発明の詳細な説明

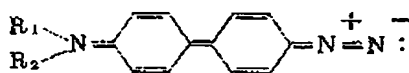
本発明は、可視光線に対し増加された感受性をもっている多環式ジアゾニウム塩をふくんでいるジアゾ型材料に関するものである。さらにくわしくのべると、本発明は可視光線に対し増加された感受性をもっている7-置換アミノ-2-第1級-アミノフルオレン化合物のジアゾニウム塩をふくむジアゾ型材料に関するものである。

#### 次の構造式



(上式において、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は水素、アルキル、アリル、置換されたアルキルあるいはアリル、あるいは窒素とともにモルホリノあるいはピペリジノのような複素環部分をつくっているものでありXは陰イオンである。)のp-アミノベンゼンジアゾニウム塩の有用な光感受性は置換されたアミノ基によりつくられた次のような共鳴組織に原因があるものと考えられている。

\*0-400mμであつて、なお紫外線に近いのである。より以上に長い波長のより以上に利用価値ある光に対する化合物の感受性は共鳴にもとづく、バソクロミック(bathochromic)あるいは“レッドシフト”(“red shift”)を補強することにより増加させることができるかも知れぬ。この目的を達成するための可能な方法は、たとえば次のように共鳴行路を長くすることである。

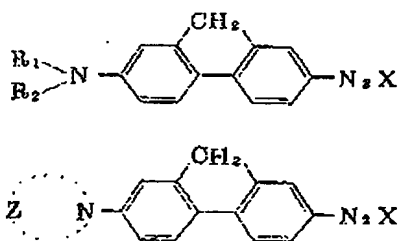


にも15mμ以上の高波長に最高吸収をもっているいくつかの塩が製造された。この性質は塩を紫色のものにし可視光線に対し最高の感受性をあたえるが、この性質がジアゾ方式例えば原本の引延し(拡大)に於て今迄実用に供された分野に利用できる。ジアゾ型感光剤のこの新しいクラスによ

り示される他の特性は、スペクトルの可視光線に対する正色性感応 (orthochromatic response) への近い接近、パラフェニレンジアミンより誘導された通常のジアゾ化合物で可能なものより以上にやわらかい階調および染料の映像の湿気によるブリーディングに良好な抵抗性があることである。

本発明に利用される多環式ジアゾニウム塩は7-第3-アミノ-2-プライマリ-アミノフルオレンおよび7-第2-アミノ化合物から選択されたアミンのジアゾニウム塩である。これらの化合物は1および2成分型の両方のジアゾ型材料における有用な感光剤である。

フルオレン環に他の基をもつていない7-置換アミノ-2-第1-アミノ-フルオレンの代表的なジアゾニウム塩の型は次の一般構造式によつて示される。



(上式において R<sub>1</sub> は水素、アルキル、すなわちメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、あるいはこのようなもの；ヒドロキシアルキル、すなわちヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチル、あるいは同様のもの；ベンゼン系列のアリル、すなわちフェニル、トリルあるいは同様のもの；ベンジル、フェネチルあるいは同様のアラルキル；R<sub>2</sub> はアルキルすなわちメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミルあるいは同様のもの；ヒドロキシアルキル、すなわちヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチル、あるいは同様のもの；ベンゼン系列のアリルすなわちフェニル、トリルあるいは同様のもの；ベンジル、フェネチルあるいは同様のもののようなアラルキル；Z は6員複素環を完成するのに必要な原子類例えばモルホリノ、ピペリジノ、ピラジノ、チオモルホリノ、等を表わし、X はハロゲンすなわち、塩素、臭素およびそのようなもの；硫酸塩、フッ素ホウ酸塩、および塩化亜鉛、塩化カドミウム、塩化スズおよび同様の化合物との複塩のような陰イオンを表わす。)

上述のフルオレン核はもちろん、いづれかの芳香族核にすなわちフルオレン核の1、3、4、5、

6あるいは8の位置に無害の置換基をふくむことができる。この型の置換基の代表的なものは、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブトキシ、オクタデシロキシなどのようなアルコキシ基；メチル、エチル、プロピル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、オクタデシル、などのようなアルキル基；塩素、フッ素、臭素のようなハロゲン；アセトキシ、プロピオノキシなどのようなアシルオキシ基などである。

このような化合物の例は、7-ジメチルアミノ-2-フルオレンジアゾニウムテトラクロルジネケート(塩化亜鉛複塩)；7-ジメチルアミノ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケート；7-ジプロピルアミノ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケート；7-アミノ-N-2-ヒドロキシエチル-N-メチル-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケート；7-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケート；7-ジブチルアミノ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケート；7-ベンジルアミノ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケート；7-アニリノ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケート；7-モルホリノ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケート；7-ジメチルアミノ-3-メトキシ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケート；7-ジメチルアミノ-4, 5-ジブトキシ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケート；7-ジプロピルアミノ-8-メチル-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケート；7-モルホリノ-3-t-ブトキシ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケート；7-ベンジルアミノ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジネケートなどである。

これらの化合物は、7-ニトロ-2-プロモ-フルオレンを触媒を使用して、望ましいアミンすなわち、モルホリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エタノールアミン、ベンジルアミン、アニリンあるいは同様のものと反応させ、のち得られた7-ニトロ-N-置換-フルオレン-2-アミンを7-アミノ-N-置換-フルオレン-2-アミンに還元し、この第1アミンをジアゾ化することにより製造することができる。

代表的にN, N-ジメチルフルオレン-2, 7-ジアミン(ジャーナル、オルガニク、ケミストリー(J. Org. Chem) 23, 680 (1957))はN, N-ジメチル-7-ニトロ-フルオレン-2-アミン(J. Org. Chem. 27, 3643 (1

962))を接触還元して製造された。

7-ジメチルアミノ-2-フルオレンジアゾニウムクロロジンケートは10gのN, N-ジメチルフルオレン-2, 7-ジアミンを167ミリリットルの希塩酸(1:1)に溶解することにより製造された。この溶液は、ノリット脱色炭で処理され、ろ過されろ液は水浴で冷却された。この溶液にかきまぜながら0-5℃の温度で5Mの亜硝酸ナトリウムの溶液7.4ミリリットルを滴加と加えた。溶液は15分間、温度5-10℃にかきまぜられ、塩化亜鉛溶液(66-67%)13.4ミリリットルで処理された。得られた混合物は1時間かきまぜてからろ過し、アセトンでスラリ化し、ふたたびろ過して減圧で乾燥された。

このジアゾニウム化合物は、カップリング成分をふくむ、しめつたアルカリ性浴を通して暴露されたジアゾ型材料を通過することにより現像が成しとげられている1成分ジアゾ型材料に使用することができる。これらはまた露光後アンモニアで処理することにより現像が成しとげられている2成分ジアゾ型材料に使用することができる。

いかなる発色剤もジアゾ型材料の製造に使用することができる。参考までにこれらの名をのべると次の通りである。2, 3-ナフタリンジオール; 2-ナフトール-8, 6-ジスルホン酸; フロログルシノール; 1-(7-ヒドロキシ-1-ナフチル)-ビグアニド; 1, 8-ナフタリンジオール; レゾルシン; オクチルレゾルシン; 3-メチル-1-フェニルピラゾロン; α-レゾルシン酸; H酸; アセト酢酸アニリドなど。

被覆溶液は光感受性材料の製造に使用されるいろいろの添加物をふくむことができる。これらは、染料映像を補強するため硫酸ナトリウム、硫酸亜鉛、塩化亜鉛のような金属塩類; チオ尿素、チオシナミン、ナフタリントリスルホン酸のような安定剤; 酢酸、ホウ酸、酒石酸のような、2成分組織中で前期カップリングをおくらせる作用をする酸; グリコール、グリセリンのような吸湿剤; サボニン、ラウリル硫酸、ケリルベンゼンスルホン酸、N-メチルタウリンのオレイン酸アミドなどのような湿潤剤をふくんでいる。このましいpHは、とくに1成分材料では、8から7のあいだの範囲である、これはこの範囲で可視光線に対する最高の感受性がみとめられるからである。

被覆溶液が応用される基材はジアゾ型分野でその使用がすでに知らされているいづれのものでもよい。このような基材の例は、高級なラグペー

パー(rag paper)、綿、人絹、澱粉充テン布、部分的に加水分解されたトリアセチルセルローズフィルム基材、ポリエチレンテレフタレートなどである。

本発明は次の実施例によつてさらによく理解されるだろう、しかし本発明はこれらによつて制限をうけないことは理解されるべきである。

#### 実施例 1

0.25gのクエン酸をふくんでいる100ミリリットルの水の中に0.7gのジアゾ化合物をふくむ溶液により紙に7-ジメチルアミノ-2-フルオレンジアゾニウムクロロジンケートが塗布された。被覆されたものは蒸気乾燥器中で5-10分間乾燥され、ステップエッジ(stepwedge)を通して、100ワットタングステンランプからの照射に露光された。このさい距離は18インチから5インチ時間は4分から1.5分のあいだにいろいろ変化された。露光された紙は次の成分で構成されている現像剤で現像された。

ホウ砂	g	40
炭酸ナトリウム	g	40
チオ尿素	g	20
フロログルシノール	g	8
レゾルシン	g	8
硫酸ラウリル	g	2
水	cc	1000

白い背景の上にフリージングしない良好な映像が得られた。D-アミノ-N-ベンジル-N-エチルベンゼンジアゾニウムクロロジンケートで感受性をあたえられた標準のしめつた加工紙が上記ジアゾ型材料と同じように露光され同じ時間現像されたが良好な写しをつくるのには失敗した、そして背景は映像面積とほとんど同じような暗さであつた。

#### 実施例 2

7-ジメチルアミノ-2-フルオレンジアゾニウムクロロジンケート(7-dimethyl amino-2-fluorenediazonium chlorozincate)から実施例1のように製造された被覆された紙の一部分が多色35mmの原物から四つ折りの拡大された映像をつくるため5分間露光された。この結果、拡大された映像を写すのに利用できることが判明したが、D-フェニレンジアミンからつくられたジアゾ化合物ではこのような利用はできないのである。

#### 実施例 3

7-ジメチルアミノ-2-フルオレンジアゾニ

ウムクロルジンケートをふくむ被覆された紙がボジ有色透明像のもとに、水銀アーク照射に露光された。つぎに2, 8-ナフタリンジオールおよび炭酸ナトリウムをふくんでいる溶液で現像された。このようにして得られた写しは多色原物のすべてのものを正確に青の単色で表わした。

#### 実施例4

水	cc	70
エチレングリコール	cc	5
アルコール	cc	2
クエン酸	g	5
チオ尿素	g	5
塩化亜鉛	g	5
2, 3-ジオキシナフタリン-6スルホン酸	g	3
7-ジエチルアミノ-2-フルオレン-ジアゾニウムクロルジンケート	g	2
サポニン	g	0.1
水		100

感受性溶液が高級な紙に被覆され乾燥された。これらの被覆物から得られた印刷物はN, N-ジエチル- $\beta$ -フェニレンジアミンを使用して得られたものに比較してその密度においてかなりの強度をもっていた。

#### 実施例5

感光剤として7-モルホリノ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジンケートを使用した以外は実施例4と同様に実験した。

#### 実施例6

感光剤として、7-アニリーノ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジンケートを使用した以外は実施例4と同じように行なつた。

#### 実施例7

感光剤として7-ベンジルアミノ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジンケートを使用した以外は操作は実施例4と同じであつた。

#### 実施例8

感光剤として7-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ-2-フルオレンジアゾニウムクロルジンケートを使用したほかは、操作は実施例8と同じである。

本発明の修正は同業者にはなしうるものであらうから、発明人は本特許の請求範囲で必要とされているものを除いては制限する考えはない。

#### 特許請求の範囲

1 7-第2-アミノ-2-第1-アミノフルオレンおよび7-第3-アミノ-2-第1-アミノフルオレンより成る群から選択されたアミンのジアゾ化物から成り立っているジアゾニウム塩を可視光線に対し感受性を有する感光剤として含有する光感受性ジアゾ型材料。